

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-327246

(P2004-327246A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/58	H01M 4/58	4G048
C01G 53/00	C01G 53/00	5H029
H01M 4/02	H01M 4/02	5H050
H01M 10/40	H01M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-120542 (P2003-120542)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成15年4月24日 (2003.4.24)		住友金属鉱山株式会社
			東京都港区新橋5丁目11番3号
		(71) 出願人	000003207
			トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(71) 出願人	000004260
			株式会社デンソー
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
		(74) 代理人	100084087
			弁理士 鴨田 朝雄
		(74) 代理人	100108877
			弁理士 鴨田 哲彰

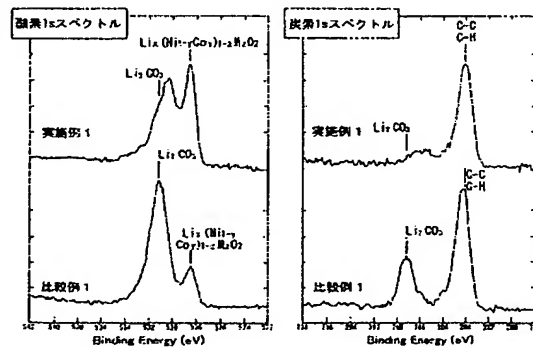
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 二次粒子表面を覆っている  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の量を抑え、高容量で出力特性の優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.2$ , MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質において、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi席占有率が98%以上を有し、平均粒径5~15  $\mu\text{m}$ の球状二次粒子であって、(1) 光電子分光分析法(XPS)の酸素1sスペクトルの測定において、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / ( $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のピーク強度) が1.5以下であり、(2) 光電子分光分析法(XPS)の炭素1sスペクトルの測定において、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / (C-C、C-Hのピーク強度) が0.5以下である。製造方法として、金属水酸化物と水酸化リチウムを混合し、焼成雰囲気を酸素ガスとして、該酸素ガス中の炭酸ガス濃度を50ppm以下



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

一般式  $Li_x (Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_z$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質において、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi席占有率が98%以上を有し、平均粒径5~15  $\mu m$ の球状二次粒子であって、

(1) 光電子分光分析法(XPS)の酸素1sスペクトルの測定において、( $Li_2CO_3$ のピーク強度) / ( $Li_x (Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_z$ のピーク強度) が1.5以下であり、

10

(2) 光電子分光分析法(XPS)の炭素1sスペクトルの測定において、( $Li_2CO_3$ のピーク強度) / (C-C、C-Hのピーク強度) が0.5以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

## 【請求項2】

一般式  $Li_x (Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_z$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質において、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi席占有率が98%以上を有し、平均粒径5~15  $\mu m$ の球状二次粒子であって、光電子分光分析法(XPS)の酸素1sスペクトルの測定において、 $Li_2CO_3$ のピーク強度に対して、 $Li_x (Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_z$ のピーク強度が同程度か高いことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

20

## 【請求項3】

一般式  $Li_x (Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_z$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法において、金属水酸化物と水酸化リチウムを混合し、焼成雰囲気として、該酸素ガス中の炭酸ガス濃度を50ppm以下として、焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

30

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質およびその製造方法に関し、特に、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子表面の状態の改善により、容量および出力特性が向上したリチウム二次電池用正極活物質およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

リチウム二次電池は、高容量であることから、携帯電話、ビデオカムおよびPDAなどの小型移動機器の電源として搭載され、急激に社会に浸透した。さらに最近では、ハイブリッドカーに代表される自動車への搭載を目指して、研究および開発が進められている。そのような中、用途を広げるために、より高容量で、安全性および出力特性の優れたリチウム二次電池の要求が高まってきている。

40

## 【0003】

リチウム二次電池の正極材料の一つである  $LiNiO_2$  (ニッケル酸リチウム) は、現在主流の  $LiCoO_2$  (コバルト酸リチウム) と比較すると、高容量であることや、原料であるNiがCoと比べ安価で安定して入手することが可能であることなどの利点を持ち、次世代正極材料と期待され、活発に研究および開発が続けられている。このような  $LiNiO_2$  を自動車用に搭載する場合、容量と出力特性が重視される。

## 【0004】

特開2000-30693号公報では、 $[Li]_{3a} [Ni_{1-x-y}Co_xAl_y]_{3b} [O_2]_{6c}$  (ただし、 $[\ ]$  の添え字はサイトを表し、 $x, y$  は  $0 < x \leq 0.20$ 、 $0$

50

<  $y \leq 0.15$  なる条件を満たす) で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトのリチウム以外の金属イオン(以下、「非リチウムイオン」という)のサイト占有率が3%以下であることを特徴とし、粒子形状及びX線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶粒径を制御することで、初期放電容量が高く、かつ、不可逆容量の小さい非水系電解質二次電池が得られる正極活物質が提案されている。

#### 【0005】

出力特性の向上に関して、リチウム複合酸化物の二次粒子表面を覆っている $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (炭酸リチウム)の影響についての知見は、特開平10-27614号公報にみられる。該公報には、リチウムコバルト複合酸化物において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を主成分とする皮膜が、活物質粒子表面に形成されることによって活物質粒子からの集電が阻害され、高温放置後の分極の増大を助長する原因となることから、安定化ジルコニアボールを用いた粉碎混合方法を採用することと、一旦、粒子表面に形成された皮膜をボールミルなどで粉碎除去することによって調整することと、さらには、焼成時に例えば酸素とアルゴンの混合ガスを吹き込み、炭酸ガスを除去した雰囲気とすることによって、皮膜の生成防止が一層効果的となることとが、記載されている。

10

#### 【0006】

しかし、これらの方法では、粒子表面に形成された $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を主成分とする皮膜を、完全に除去することは難しく、また、粉碎すれば、微細粒子が生成され、電池性能を劣化させるという問題も新たに発生する。

20

#### 【0007】

また、 $\text{LiNiO}_2$ の二次粒子表面に皮膜として存在している $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は、充放電の際に $\text{Li}$ が結晶表面と電解液の間で移動するのを妨げ、その結果として、リチウム二次電池の容量と出力が低下するものと考えられる。前記 $\text{LiCoO}_2$ や、一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のようなリチウムニッケル複合酸化物においても、同様である。

#### 【0008】

二次粒子表面に皮膜として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ が生成する要因の一つは、過剰 $\text{Li}$ の存在によるものと考えられる。

#### 【0009】

過剰 $\text{Li}$ の存在について、以下に説明をする。

30

#### 【0010】

一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のようなリチウムニッケル複合酸化物の $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{M}$ の割合は、化学量論比でいうと $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})=1$ である。しかし、焼成途中で $\text{Li}$ が揮散したり、または、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ などに代表されるように、リチウムニッケル複合酸化物の微量不純物などと結合して、初期組成から $\text{Li}$ が減少するため、焼成前段階では $\text{Li}$ を多少多めに加えている。また、他の理由として、多めに $\text{Li}$ を入れた方が、より $\text{Li}$ 席占有率の高いリチウムニッケル複合酸化物を得ることが出来るので、 $\text{Li}$ を過剰に加えて製造している。

#### 【0011】

このように、リチウムニッケル複合酸化物中には過剰に $\text{Li}$ が添加されるうえ、当該 $\text{Li}$ が大気中に存在する $\text{CO}_2$ と接触することで炭酸化し、二次粒子表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の皮膜が形成され、結果として、リチウム二次電池の容量および出力特性の低下化または不安定化を招くものと考えられる。このように、リチウムニッケル複合酸化物の表面の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は、リチウム二次電池の性能に大きく影響を及ぼす。従って、表面の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量を抑えることが、高性能リチウム二次電池用正極活物質にとって重要となる。

40

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開2000-30693号公報

#### 【0013】

50

## 【特許文献2】

特開平10-27614号公報

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、二次粒子表面を覆っている $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量を抑え、高容量で出力特性の優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、一般式、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表され、十分に結晶が成長しており、平均粒径5～15 $\mu\text{m}$ の球状二次粒子で、二次粒子表面を覆う $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を低減したリチウムニッケル複合酸化物が、高容量で出力特性の優れたリチウム二次電池用正極活物質であり、原料となる金属水酸化物と水酸化リチウムを混合し、焼成雰囲気制御した炉内で焼成することで、このようなリチウム二次電池用正極活物質を得ることができることを見出した。

10

## 【0016】

すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質において、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi

20

(1) 光電子分光分析法(XPS)の酸素1sスペクトルの測定において、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / ( $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のピーク強度) が1.5以下であり、

(2) 光電子分光分析法(XPS)の炭素1sスペクトルの測定において、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / (C-C、C-Hのピーク強度) が0.5以下である。

## 【0017】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質の一態様では、一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウム二次電池用正極活物質において、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi

30

席占有率が98%以上を有し、平均粒径5～15 $\mu\text{m}$ の球状二次粒子であって、光電子分光分析法(XPS)の酸素1sスペクトルの測定において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度に対して、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のピーク強度が同程度が高い。

## 【0018】

また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法では、金属水酸化物と水酸化リチウムを混合し、焼成雰囲気を酸素ガスとして、該酸素ガス中の炭酸ガス濃度を50ppm以下として、焼成する。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

40

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上) で表されるリチウムニッケル複合酸化物である。

## 【0020】

ここで、金属元素Mは、Al、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素であるが、リチウム金属複合酸化物中に均一に拡散されることにより、リチウム金属複合酸化物の結晶構造を安定化させることができ、リチウム二次電池の熱安定性を高めている。金属元素Mの添加量であるzが、0.01よりも少ないと、結晶構造の安定化は認められず、熱安定性が確保できない。また、0.2を超えて添加すると、結晶

50

構造は安定化するが、活物質であるNi及びCoの量が減り、リチウム二次電池としたときに結果として、初期放電容量の低下が大きくなるため、好ましくない。

#### 【0021】

また、リチウムニッケル複合酸化物中のCoは、サイクル特性の向上に寄与するものであるが、yの値が0.05未満では、十分なサイクル特性を得ることは出来ない。また、yの値が0.4を超えると、活物質であるNiの量が減り、高容量リチウム二次電池用正極活物質として好ましくない。

#### 【0022】

本発明のリチウム金属複合酸化物の平均粒径は、5～15 $\mu$ mの球状二次粒子である。平均粒径が5 $\mu$ m未満であると、比表面積が増加し、電池にした際、充放電時の反応が急激に起こる可能性もあり、危険である。また、正極材料のタップ密度が低下してしまい、単位質量当たりの放電容量の低下につながり、好ましくない。一方、15 $\mu$ mを超えると、粒子が大きくなりすぎることから、電解液が粒子内部まで到達できない場合や、充放電時、Liが粒子内部をうまく拡散できず、利用率が下がる傾向が現れる。また、正極板作製時に粒子が割れやすくなり、電池密度が上がらないという問題も出てくる。ここで、平均粒径の測定は、レーザー方式粒度分布測定装置（マイクロトラック粒度分布測定装置）を用いて行った。

#### 【0023】

また、化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析（例えば、R. A. Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1992).）を用いて行うことができ、指標としては、各イオンのサイト占有率がある。六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、LiNiO<sub>2</sub>が完全な化学量論組成の場合には、3aサイトはLi、3bサイトはNi、6cサイトはOが、それぞれ100%のサイト占有率を示す。3aサイトのLiイオンのサイト占有率が98%以上であるようなリチウムニッケル複合酸化物は、化学量論性に優れていると言える。

#### 【0024】

二次電池用活物質として考えた場合、Liは脱離および挿入が可能なため、Li欠損が生じて、結晶の完全性は維持できる。従って、現実的には、3aサイトの非リチウムイオンの混入率をもって化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法であると考えられる。本発明のリチウム金属複合酸化物は、Niの一部をサイクル特性向上や、熱安定性改善のために、CoやAlで置換した活物質に関するものであり、電池の充放電反応は、3aサイトのLiイオンが可逆的に出入りすることで進行する。従って、固相内でのLiイオンの拡散パスとなる3aサイトに他の金属イオンが混入すると、拡散パスが阻害され、これが電池の充放電特性を悪化させる原因となりうる。本発明者等は、粉末X線回折より求めた3aサイトの非リチウムイオンの混入率と不可逆容量とに深い関係があることを見いだしており、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトのLiイオンのサイト占有率が98%以上であることが必要となってくる。

#### 【0025】

また、このような正極活物質において、Liの拡散に関する研究をさらに進めた結果、不可逆容量が活物質粉末の粉体特性と深い関係をもつことを見いだしている。不可逆容量は、Liの拡散と深い関係にあると考えられる。Liの拡散は、大きく分けて固相内での拡散と電解液中での拡散とに分けられ、電解液中での拡散の方が数桁速いと考えられている。正極活物質粉末が、小さな一次粒子が集合して二次粒子を形成している場合、個々の一次粒子をある程度成長させることによって、二次粒子の内部の一次粒子同士の間には細かな隙間を作り出すことができ、それによって、その隙間に電解液が染み込んで、二次粒子内部まで電解液を通じてLiイオンを供給することが可能となる。その結果、二次粒子全体にLiイオンが拡散する速度が速くなり、不可逆容量が低減すると考えられる。従って、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子の平均粒径が0.1 $\mu$ m以上であり、かつ、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることが好ましい形態の一つである。

## 【0026】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、二次粒子表面にある炭素の量を、光電子分光分析法 (XPS) のピーク強度比にて規定する。このように規定することは、二次粒子表面に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が皮膜として存在していることに基づいている。

## 【0027】

本発明者等は、XPS等の表面解析手段を用いてリチウム金属複合酸化物の表面に炭酸イオンが存在することを確認し、また、試作したリチウム金属複合酸化物のC付着量と表面の炭酸イオン量とに相関があることを見だし、さらに、リチウム金属複合酸化物のC付着量と低温出力との間に密接な相関があることを見いだした。さらに、炭酸イオン濃度あるいはC付着量を低下させるだけでは、必ずしも良好な低温出力を得られないことから、リチウム金属複合酸化物の表面に存在する水分量が低温出力に影響することを発見しており、リチウム金属複合酸化物中の水分量と、電極作製時の作業雰囲気湿度の管理が必要であることを見いだした。

10

## 【0028】

リチウム金属複合酸化物に関して見れば、リチウム金属複合酸化物の表面の炭酸イオン量を制御することが必要であり、リチウム金属複合酸化物の二次粒子表面を覆う  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を低減した時に得られるピーク強度比となるように、リチウムニッケル複合酸化物を規定することによって、高密度で出力特性の優れた高特性のリチウム二次電池を得ることができる。

## 【0029】

高周波燃焼赤外吸収法による測定においても、リチウムニッケル複合酸化物中の炭素濃度を測定することはできるが、得られる測定値が、二次粒子表面に存在している炭素によるものなのか、それとも二次粒子内部に存在している炭素によるものなのかを区別することはできない。これに対して、光電子分光分析法 (XPS) による測定では、二次粒子表面の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に基づく炭素 1s スペクトルと、酸素 1s スペクトルのピークを観察することができる。

20

## 【0030】

二次粒子表面に皮膜として存在している  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、充放電の際に  $\text{Li}$  が結晶表面と電解液の間で移動するのを妨げるため、リチウム二次電池の容量と出力とが低下し、リチウム二次電池の性能に大きく影響を及ぼす。従って、二次粒子表面の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の量を抑えることが、高性能リチウム二次電池用正極活物質にとって重要となる。

30

## 【0031】

二次粒子表面に皮膜として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が生成する要因の一つは、前述のように、過剰  $\text{Li}$  の存在による。従って、この結果として、リチウム二次電池の容量、出力特性の低下化、不安定化を招くことになる。

## 【0032】

また、リチウム金属複合酸化物のC付着量と、低温出力に相関が見られる原因としては、以下のような現象が考えられる。リチウム金属複合酸化物の表面に炭酸リチウムが存在すると、電池反応、特に、放電時にリチウム金属複合酸化物の表面のリチウムイオンの出入り口、すなわち、粒子表面に露出したc軸に垂直な断面 (Ni層、O層、Li層の層状構造における層断面) を被覆し、リチウムイオンの出入りを阻害する一因となる。これは、初期放電容量、不可逆容量、高温と低温での出力特性などに大きく影響し、特に、低温での出力特性を低下させる原因になると考えられる。

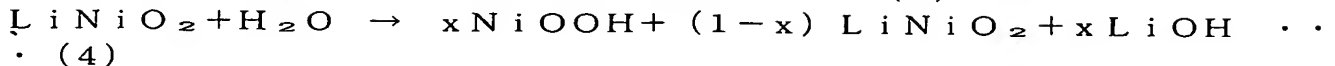
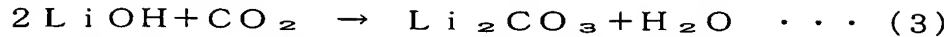
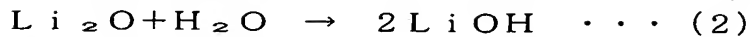
40

## 【0033】

XPS等の表面解析手段を用いて従来法で作製したリチウム金属複合酸化物の表面には、炭酸イオンが存在することを確認しており、該炭酸イオンはほとんどが炭酸リチウムの形で存在していると推定される。これは、原料に用いたリチウム塩の内、焼成合成終了後に至ってもニッケル、コバルト、金属元素Mの金属化合物と反応せずに残存した酸化リチウムあるいは水酸化リチウムが、空気中の炭酸ガスと反応したものと考えられる。

## 【0034】

50



また、リチウム金属複合酸化物の表面近傍に水分が存在すると、反応式(4)のように、リチウム金属複合酸化物自体が水分と反応し、LiOHを生成し、生成したLiOHは反応式(3)によって炭酸リチウムを生成する。

#### 【0035】

また、反応式(1)と反応式(2)では、反応式(2)の方が速やかに進むため、雰囲気中に炭酸ガスと水分が共存する場合は、表面に存在する酸化リチウムの炭酸化よりも反応式(2)の酸化リチウムの水酸化物への変性が起こりやすく、結果として水分が雰囲気中に存在する場合は、リチウム金属複合酸化物の炭酸化を促進する。

#### 【0036】

そこで、リチウム化合物とニッケル、コバルト、金属元素Mの化合物を混合、焼成して、リチウム金属複合酸化物を合成する非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、リチウム金属複合酸化物のC付着量を抑え、かつ、水分率をも抑えるために、一般式  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上)で表されるリチウム金属複合酸化物となるように、リチウム化合物、例えば、水酸化リチウム等と、ニッケル、コバルト、金属元素Mの化合物、例えば、前記金属元素の水酸化物を混合後、焼成雰囲気を酸素ガスとして、該酸素ガス中の炭酸ガス濃度を50ppm以下として焼成することが必要である。焼成中の酸素ガス中の炭酸ガス濃度が50ppmを超えると、光電子分光分析法(XPS)酸素1sスペクトルの測定において、 $(\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{のピーク強度}) / (\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2 \text{のピーク強度})$ が1.5以下であり、光電子分光分析法(XPS)炭素1sスペクトルの測定において、 $(\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{のピーク強度}) / (\text{C-C、C-Hのピーク強度})$ が0.5以下とすることができなくなる。

#### 【0037】

ここで、光電子分光分析法(XPS)炭素1sスペクトルの測定において、C-C、C-Hのピークは、二次粒子表面のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>量に関わらず観測されているピークであり、一度でも大気と接触させた試料には必ず表れるピークである。これは、大気中に微量に存在する有機成分に起因している。従って、C-C、C-Hのピーク強度は焼成条件等の影響とは無関係で一定の値をとる。

#### 【0038】

さらに、合成されたリチウム金属複合酸化物の焼成後の処理、例えば、粉碎、篩別、分級、梱包等の処理を、該リチウム金属複合酸化物が接触する雰囲気が炭酸ガスを含まない雰囲気であり、かつ、絶対水分量を5g/m<sup>3</sup>以下である雰囲気中で行うことが望ましい。

#### 【0039】

また、上記反応は、リチウム金属複合酸化物の製造だけでなく、電池組立て、密封までの全工程で起こりうるため、正極活物質であるリチウム金属複合酸化物に導電助剤及びペースト溶媒を混練する工程、電極板に塗布する工程、正極板をプレスする工程、正極板を負極板と併せて電池ケースに組み込み、密閉する工程までの全工程で、雰囲気の制御を行うことが望ましい。

#### 【0040】

すなわち、一般式  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  ( $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、MはAl、Zn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上)で表されるリチウム金属複合酸化物を、正極活物質とする非水系電解質二次電池の製造方法において、該二次電池の組立て工程で、該リチウム金属複合酸化物が接触する作業雰囲気中の絶対水分量を5g/m<sup>3</sup>以下とすることが望ましい



## 【0041】

上記二次電池の製造工程の雰囲気を制御することによって、光電子分光分析法（XPS）酸素1sスペクトルの測定において、 $(Li_{2}CO_{3} \text{のピーク強度}) / (Li_{x}(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2 \text{のピーク強度})$  が1.5以下であり、光電子分光分析法（XPS）炭素1sスペクトルの測定において、 $(Li_{2}CO_{3} \text{のピーク強度}) / (C-C、C-H \text{のピーク強度})$  が0.5以下とすることができるのである。

## 【0042】

このようにして得られたリチウム金属複合酸化物の二次粒子表面の $Li_{2}CO_{3}$ 量に関しては、光電子分光分析法（XPS）で測定を行い、酸素1sスペクトルの $(Li_{2}CO_{3} \text{のピーク強度}) / (LiNiO_2 \text{のピーク強度})$  の強度比が1.5以下であり、且つ、炭素1sスペクトルの $(Li_{2}CO_{3} \text{のピーク強度}) / (C-C、C-H \text{のピーク強度})$  の強度比が0.5以下であるリチウムニッケル複合酸化物を、リチウム二次電池用正極活物質として用いることにより、良好な出力特性が得られる。この2つの強度比のいずれかが範囲を逸脱していることは、二次粒子表面を覆う $Li_{2}CO_{3}$ 皮膜が増加していることを示している。この結果、リチウム二次電池の容量の低下や、出力特性の低下および不安定化を招くことになる。

## 【0043】

さらには、得られたリチウム金属複合酸化物の二次粒子表面の、光電子分光分析法（XPS）酸素1sスペクトルの測定において、 $Li_{2}CO_{3}$ のピーク強度に対して、 $Li_{x}(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ のピーク強度が同程度か、高いことがより好ましい。前記条件を満たすことで合成されたリチウム金属複合酸化物のC付着量がより低下したことがわかり、結果として、初期放電容量、不可逆容量、高温と低温での出力特性などを向上させ、特に、低温での出力特性を向上させることができる。

## 【0044】

## 【実施例】

以下に、図面を参照して、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

## 【0045】

## (実施例1)

Ni/Coのモル比が、0.84/0.16になるように調合したニッケル、コバルト硫酸水溶液に、アンモニア水溶液を少量ずつ滴下しながら $pH=11\sim13$ 、温度 $40\sim50^{\circ}C$ の範囲で反応させることで、 $Ni_{0.84}Co_{0.16}(OH)_2$ で表される球状二次粒子（平均粒径 $14.5\mu m$ ）を得た。

## 【0046】

得られた二次粒子と水とを混合してスラリー状にした後、 $NaAlO_2$ （住友化学（株）製）を、モル比で $Al/(Ni+Co+Al)=0.03$ になるように添加した後、硫酸を用いて $pH=9.5$ に中和した。得られた球状二次粒子の組成は $(Ni_{0.84}Co_{0.16})_{0.97}Al_{0.03}(OH)_2$ であった。

## 【0047】

この球状二次粒子と水酸化リチウムを、モル比で $Li/(Ni+Co+Al)=1.05$ になるように調合し、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）に投入し、バインダーとして水を8.4質量%の割合で入れて、混合造粒した。

## 【0048】

得られた造粒物を用いて、炉内を酸素雰囲気として、二酸化炭素量を50ppm未満となるように吹き込み量を制御し、 $700\sim800^{\circ}C$ で焼成し、得られた焼成物を窒素雰囲気下でピンミル粉碎し、 $25\mu m$ 超音波振動篩にて篩別し篩上粉を除去した。さらに、風力分級機にて得られた篩下粉から $1\mu m$ 以下の部分を除去し、 $150^{\circ}C$ で24時間の真空乾燥を行った。

## 【0049】

10

20

30

40

50



得られたリチウムニッケル複合酸化物をX線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。X線回折のリートベルト解析による結晶中のLiサイトのLi席占有率を算出したところ、98.3%であった。また、組成は、 $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で、平均粒径は9.3 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0050】

得られた焼成物を、光電子分光分析 (VG Scientific社、ESCALAB 220i-XL、ターゲットAl、10kV、15MA) で分析した。

#### 【0051】

分析結果を、図1に示す。

#### 【0052】

酸素1sスペクトルの532eV付近に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ に起因するピーク、および529eV付近に $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ に起因するピークが観察された。このときの $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{のピーク強度}) / (\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2\text{のピーク強度})$ の強度比は1050/1300で、1.5未満であった。

#### 【0053】

また、炭素1sスペクトルでは289eV付近に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のものと思われるC-O、C=O結合に起因するピークと、および284eV付近にC-C、C-H結合に起因するピークが観察された。このときの $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{のピーク強度}) / (\text{C-C、C-Hのピーク強度})$ の強度比は600/1320で、0.5未満であった。

#### 【0054】

以上の結果より、二次粒子表面の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量が抑えられていることがわかり、二次粒子表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の皮膜が形成されていないと判断された。

#### 【0055】

得られた焼成物を正極活物質に用いて、以下のような方法にてコイン型電池を作製し、電池特性を測定した。

#### 【0056】

活物質粉末87質量%に、アセチレンブラック5質量%およびPVDF (ポリホ化ビニリデン) 8質量%を混合し、NMP (n-メチルピロリドン) を加え、ペースト化した。これを、20 $\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に、乾燥後の活物質質量が0.05g/cm<sup>2</sup>になるように塗布し、120℃で真空乾燥を行い、直径1cmの円板状に打ち抜いて、正極とした。

#### 【0057】

負極としてLi金属を、電解液には1Mの $\text{LiClO}_4$ を支持塩とするエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等量混合溶液を用いた。露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、2032型のコイン電池とした。

#### 【0058】

充放電測定は、作製した電池を24時間程度、放置し、OCVが安定した後で行う。正極に対する電流密度: 0.5mA/cm<sup>2</sup>、カットオフ電圧: 4.3-3.0Vとした。

#### 【0059】

容量維持率は、以上の条件で24サイクル繰り返した。

#### 【0060】

室温IV抵抗および室温出力は、前述の方法で作成したコイン電池を、室温で3.7VまでCCCV充電し、電流密度を変えながら10秒放電、5分休止、10秒充電、5分休止、を繰り返した。電位が3.0Vまで下がったときの電流値から、室温IV抵抗 (= 電位 / 電流) と室温出力 (= 電位 × 電流) を求めた。

#### 【0061】

低温IV抵抗および低温出力は、前記の方法で作成したコイン電池を、室温で3.62VまでCCCV充電し、-30℃の恒温槽に入れ、電流密度を変えながら10秒放電、5分休止、10秒充電、5分休止、を繰り返した。電位が3.0Vまで下がったときの電流値

10

20

30

40

50

から、低温 I V 抵抗 (= 電位 / 電流) と低温出力 (= 電位 × 電流) を求めた。

#### 【0062】

表 1 に、実施例 1 の電池の初期容量、容量維持率、室温 I V 抵抗と室温出力および低温 I V 抵抗と低温出力を示す。これらの結果から、出力特性が優れていることがわかる。

#### 【0063】

##### (実施例 2)

Ni / Co のモル比が 0.84 / 0.16、Mg / (Ni + Co + Mg) 比が 0.02 になるように調整したニッケル、コバルト、マグネシウム硫酸水溶液に、アンモニア水を少量ずつ添加しながら、pH = 11 ~ 13、温度 40 ~ 50 °C の範囲で反応させることで、

(Ni<sub>0.84</sub>Co<sub>0.16</sub>)<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>(OH)<sub>2</sub> で表される球状二次粒子 (平均粒径 13.7 μm) を得た。この球状二次粒子と水酸化リチウムを、モル比で Li / (Ni + Co + Mg) = 1.05 となるように調整し、ハイスピードミキサー (深江工業 (株) 製) に投入し、バインダーとして水を 8.4 質量% の割合で入れて、混合造粒した。得られた造粒物を実施例 1 と同じ条件で焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得た。

10

#### 【0064】

得られたリチウムニッケル複合酸化物を X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。X 線回折のリートベルト解析による結晶中 Li サイトの Li 席占有率を算出したところ、98.02% であった。また、組成は、Li<sub>1.04</sub>(Ni<sub>0.84</sub>Co<sub>0.16</sub>)<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> で、平均粒径は 10.2 μm であった。

20

#### 【0065】

得られた焼成物を、光電子分光分析 (VG Scientific 社、ESCALAB 220i-XL、ターゲット Al、10 kV、15 MA) で分析した。

#### 【0066】

光電子分光分析法 (XPS) 酸素 1s スペクトルの測定において、(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピーク強度) / (Li<sub>x</sub>(Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>1-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub> のピーク強度) の強度比は 1250 / 1300 で、1.5 未満であり、光電子分光分析法 (XPS) 炭素 1s スペクトルの測定においては、(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピーク強度) / (C-C、C-H のピーク強度) の強度比は 620 / 1300 で、0.5 未満となった。

30

#### 【0067】

表 1 に、実施例 2 の電池の初期容量、容量維持率、室内 I V 抵抗と室温出力および低温 I V 抵抗と低温出力を示す。これらの結果から、出力特性が優れていることがわかる。

#### 【0068】

##### 【表 1】

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ピーク強度及びピーク強度比	酸素 1 S	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> のピーク強度	1 0 5 0	1 2 5 0	1 6 5 0	2 0 6 0
		Li <sub>x</sub> (Ni <sub>1-y</sub> C <sub>o<sub>y</sub></sub> ) <sub>1-z</sub> M <sub>z</sub> O <sub>2</sub> のピーク強度	1 3 0 0	1 3 0 0	9 6 0	1 2 9 0
		ピーク強度比	0. 8 1	0. 9 6	1. 7 2	1. 6
	炭素 1 S	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> のピーク強度	6 0 0	6 2 0	1 0 3 0	1 3 4 0
		C-C、C-Hのピーク強度比	1 3 2 0	1 3 0 0	1 5 8 0	1 6 1 0
		ピーク強度比	0. 4 5	0. 4 8	0. 6 5	0. 8 3
初期容量 (mAh/g)			1 6 8	1 6 3	1 6 4	1 6 2
容量維持率 (%)			9 9. 7	9 9. 6	9 9. 6	9 9. 4
室温特性	I V 抵抗 (Ω)		5 2	5 1	5 4	5 3
	出力 (mW)		4 1	4 0	4 0	4 2
低温特性	I V 抵抗 (Ω)		2. 1	2. 2	4. 4	4. 5
	出力 (mW)		0. 4 4	0. 4 3	0. 3 4	0. 3 3

10

20

30

40

50

【0069】

(比較例 1)

実施例 1 と同様にして造粒物を得た。

【0070】

得られた造粒物を用いて、炉内を酸素雰囲気として、二酸化炭素量を 300 ppm 未満となるように吹き込み量を制御し、700～800℃で焼成し、得られた焼成物をピンミル解砕機にて解砕した。

【0071】

得られた焼成物の組成は  $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  であり、平均粒径は 9.5  $\mu\text{m}$  であった。

【0072】

得られた焼成物を、光電子分光分析 (VG Scientific 社、ESCALAB 220i-XL、ターゲット Al、10kV、15MA) で分析した。

【0073】

分析結果を、図 1 に示す。

【0074】

酸素 1s スペクトルの 532 eV 付近に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、529 eV 付近に  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  に起因するピークが観察された。このときの ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のピーク強度) / ( $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  のピーク強度) の強度比は 1650/960 で、1.5 を超えていた。

【0075】

また、炭素 1s スペクトルでは 289 eV 付近に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、284 eV 付近に C-C、C-H 結合に起因するピークが観察された。このときの ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のピーク強度) / (C-C、C-H のピーク強度) の強度比は 1030/1580 で、0.5 を超えてい

た。

#### 【0076】

表1に、比較例1の電池の初期容量、容量維持率、室温IV抵抗と室温出力および低温IV抵抗と低温出力を示す。

#### 【0077】

以上の結果より、比較例1の二次粒子表面の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量は抑えられておらず、二次粒子表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の皮膜が形成されていることがわかる。

#### 【0078】

(比較例2)

風力分級機にて得られた篩下粉から $1\mu\text{m}$ 以下の部分を除去した後、真空乾燥を行わなかった以外は、実施例1と同じにして、リチウムニッケル複合酸化物を得た。 10

#### 【0079】

得られたリチウムニッケル複合酸化物を、X線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。X線回折のリートベルト解析による結晶中LiサイトのLi席占有率を算出したところ、98.11%であった。また、組成は、 $\text{Li}_{1.04}(\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16})_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であり、平均粒径は $9.4\mu\text{m}$ であった。

#### 【0080】

得られた焼成物を、光電子分光分析(VG Scientific社、ESCALAB 220i-XL、ターゲットAl、1.0kV、15MA)で分析した。 20

#### 【0081】

光電子分光分析法(XPS)酸素1sスペクトルの測定において、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / ( $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ のピーク強度)の強度比は2060/1290で、1.5以上であり、光電子分光分析法(XPS)炭素1sスペクトルの測定においては、( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク強度) / (C-C、C-Hのピーク強度)の強度比は1340/1610で、0.5以上となった。

#### 【0082】

表1に、比較例2の電池の初期容量、容量維持率、室内IV抵抗と室温出力および低温IV抵抗と低温出力を示す。以上の結果より、比較例2の二次粒子表面の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量は抑えられておらず、二次粒子表面に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の皮膜が形成されていることがわかる 30

#### 【0083】

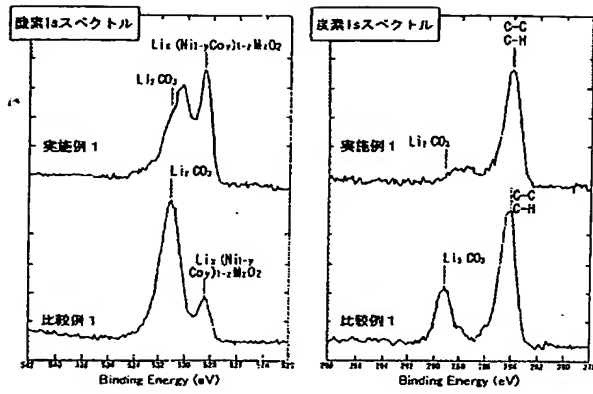
##### 【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質により、二次粒子表面を覆っている $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の量を抑え、高容量で高出力のリチウム二次電池を提供することができた。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】光電子分光分析で測定した酸素1sスペクトルと炭素1sスペクトルを示すグラフである。

【図 1】



-----  
フロントページの続き

(72)発明者 前田 俊輝  
愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内

(72)発明者 飯坂 浩文  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鈴木 覚  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(72)発明者 山田 学  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD03 AE05  
5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ28 DJ16  
DJ17 HJ00 HJ01 HJ02 HJ05  
5H050 AA08 BA16 BA17 CA08 CB12 FA17 FA19 GA02 GA10 GA27  
HA00 HA01 HA02 HA05

【要約の続き】

として、焼成する。

【選択図】 図1